PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-258468

(43)Date of publication of application: 03.10.1997

(51)Int.CI.

G03G 5/14

CO8L 29/14

G03G 15/02

(21)Application number: 08-064190

(71)Applicant: FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing:

21.03.1996

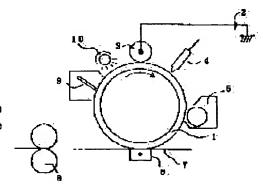
(72)Inventor: TAKEGAWA ICHIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND IMAGE FORMING DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor having excellent electric characteristics which can form an image without image defects when the photoreceptor is used for an image forming method by contact electrification, and to provide an image forming device using this photoreceptor.

SOLUTION: This electrophotographic photoreceptor 1 has a base layer between a conductive base body and a photosensitive layer. The base layer contains an electron transfer org. pigment, polyvinyl acetal resin and melamine resin. As the polyvinylacetal resin, a poliyvinylbutylal resin is preferable. As for the electron transfer org. pigment, ploycyclic quinone pigment, perylene pigment, naphthalene tetracarboxylic acid diimidazole pigment, etc., can be used. This electrophotographic photoreceptor can be attached to an image forming device having a contact electrifying device.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of

rejection

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3384231

[Date of registration]

27.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

		•
	•	
	•	

Searching PAJ 2/2 ページ

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

	÷	
	•	

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-258468

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号 广内整理番号	FI 技術表示箇所
G 0 3 G 5/14	101	G 0 3 G 5/14 1 0 1 D
		101F
CO8L 29/14	LHA	C08L 29/14 LHA
G 0 3 G 15/02	102	G 0 3 G 15/02 1 0 2
		審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 19 頁)
(21)出願番号	特願平8-64190	(71)出顧人 000005496
		富士ゼロックス株式会社
(22)出願日	平成8年(1996)3月21日	東京都港区赤坂二丁目17番22号
		(72)発明者 竹川 一郎
		神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
		ックス株式会社内
		(74)代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

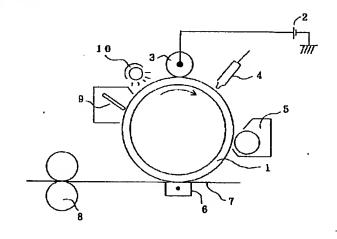
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体及びそれを用いる画像形成装置

(57) 【要約】

8 - 3

【課題】 電気特性に優れ、また接触帯電方式の画像形成方法に使用した際に、画質欠陥のない画像を形成できる電子写真感光体、及びそれを用いる画像形成装置を提供する。

【解決手段】 導電性基体と感光層との間に下引き層を設けた電子写真感光体であって、下引き層が、電子輸送性有機顔料、ポリビニルアセタール樹脂及びメラミン樹脂を含有する。ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルブチラール樹脂であることが好ましい。また、電子輸送性有機顔料は、多環キノン顔料、ペリレン系顔料、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミダゾール顔料等が使用される。この電子写真感光体は、接触型の帯電器を有する画像形成装置に装着することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基体と感光層との間に下引き層を 設けた電子写真感光体において、該下引き層が、電子輸 送性有機顔料、ポリビニルアセタール樹脂及びフェノー ル樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 ポリビニルアセタール樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 電子輸送性有機顔料が、多環キノン顔料であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 電子輸送性有機顧料が、ペリレン系顔料であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項5】 電子輸送性有機顔料が、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミダゾール顔料であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項6】 接触帯電方式の画像形成装置に、請求項 1ないし請求項5のいずれかに記載の電子写真感光体を 用いることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、改善された下引き 層を有する電子写真感光体及びそれを用いる画像形成装 置に関する。

[0002]

【従来の技術】電子写真装置は、高速でかつ高印字品質が得られることから、複写機およびレーザービームプリンター等の分野において利用されている。電子写真装置に用いられる感光体として、有機光導電材料を用いた有機感光体(OPC)の開発が進められ、現在では広く普及してきている。また、感光体の構成も電荷移動型錯体構造や電荷発生材料を結着樹脂中に分散させた単層型の感光体から、電荷発生層と電荷輸送層とを分離した機能分離型の感光体構成へと変遷し、感光体の性能が向上してきた。この機能分離型感光体構成において、現在では、アルミニウム基体の上に、下引き層を形成し、その後、電荷発生層および電荷輸送層を形成する構成が主流となっている。

【0003】電子写真装置の進歩に伴い、感光体の性能において、より高品位な画質が要求されるようになってきた。感光体の繰り返し安定性や環境安定性の改善に対しては、電荷発生層、電荷輸送層および下引き層のいずれの層も感度、画質や繰り返し安定性等の電子写真特性のそれぞれに重要な影響を与えている。さらに基体は、コスト低減や画質欠陥の改善等を目的として、押出し管やED管、EI管等、各種のものが用いられるようになってきた。さらに、干渉縞の発生を低減させるために、基体の表面を粗面化処理する方法も検討が行われてきた。

【0004】しかしながら、基体の表面には、通常、晶出物やピックアップ、凹み等の多数の欠陥を有している。例えば、低コストバイプとして用いられているED管にはピックアップと呼ばれるアルミニウム基体表面のむしれが存在している。このような表面欠陥があると、感光体の成膜状態に不均一な箇所が生じ、感光体を帯電する時に局所的な電場の集中を引き起こし、電荷リークを引き起こす原因となっている。さらに、帯電ロールを用いる接触帯電プロセスに用いた場合には、導電性基体の上記表面欠陥もしくは塗膜欠陥が原因となり、帯電ロールとの間で電荷リークが生じ、リーク点に黒点まは白点状のスポット欠陥を引き起こす。この現象が著しい場合には、帯電ロール自体の帯電能の低減を引き起こし、感光体の軸方向全体に及ぶ帯電不良を来すことになる。

【0005】また、感光体によっては、干渉縞を防止するためにアルミニウム基体にホーニング処理、粗切削、エッチング処理等を施して粗面化する場合があるが、粗面化したことにより局所的に基体表面に異常突起を引き起こしてしまう場合がある。このような場合にも、画質欠陥が生じ、措電ロールと感光体との接触において電流リークが生じることが問題となっている。これらの問題に対しては、基体表面に十分な基体隠蔽能力とキャリアブロッキング性を有する下引き唇を形成したり、導電層を形成し、基体の欠陥を隠蔽する方法が効果的である。

【0006】基体表面に形成する下引き層としては、各種の樹脂、例えば、特開昭52-10138号公報にはマレイン酸エステル共重合体が、特開昭52-20836号公報にはポリエステル樹脂が、特開昭52-256638号公報には共重合ナイロンが、特開昭52-100240号公報にはポリビニルアルコールが、特開昭52-100240号公報にはポリビニルアルコールが、特開昭52-1200240号公報にはエポキシ樹脂が、また特開昭54-26379号公報にはエポキシ樹脂が、また特開昭54-26379号公報にはスチレンーブタジエン樹脂が、それぞれ提案されている。しかしながら、これらの樹脂単独で下引き層を形成した場合には、電気特性において残留電位の増加や環境変動の増大等の2次障害を生じ、また黒点もしくは白点等の画質欠陥の改善効果も十分なレベルでないことが多かった。

【0007】また、下引き層の樹脂中に金属酸化物微粒子や金属微粒子を添加することにより、下引き層の抵抗を低減させ、電気特性の向上と画質の改善を狙う試みも行われてきた。しかし、金属微粒子を添加した場合には、下引き層中に導電路を形成し、基板側からホールの注入を引き起こすことにより、かぶりや白抜け等の問題を有していた。

【0008】帯電ロールを用いる接触帯電プロセスに用いた場合には、通常のスコロトロンを用いた場合では画質欠陥を生じない感光体においても、帯電ロールとの間で電荷リークが生じやすく、このため、黒点または白点状のスポット欠陥を引き起こしたり、著しい場合には、

Alle Marie



帯電ロール自体の帯電能の低減を引き起こし、感光体の軸方向全体に及ぶ帯電不良をきたしてしまう。このリークを防止するためには、下引き層を可能な限り厚膜化することが有効であるが、従来の下引き層の材料では 1μ m程度の膜厚までは良好な電気特性が得られても、それ以上に厚膜化すると残留電位が著しく上昇し、使用に耐え得ないレベルになってしまうのが通常である。接触帯電ロールによる電流リークが生じないようにするためには、下引き層の膜厚は 3μ m程度以上に厚くすることが望まれるが、このように厚膜化しても、電気特性や画質等において障害の発生しない下引き層が求められていた。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記した実情に鑑み、より高画質で電気特性への悪影響のない下引き層の材料を提供することを目的としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、電気特性に優れ、また画質欠陥の少ない電子写真感光体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、接触帯電方式の画像形成方法に使用する際に、画質欠陥のない画像を形成できる電子写真感光体を用いる画像形成装置を提供することにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、高画質で 電気特性への悪影響のない下引き層形成用材料について 鋭意検討した結果、下引き層に電子輸送性有機顔料とポ リビニルアセタール樹脂とフェノール樹脂とを含有させ ることにより、上記目的を達成できることを見出し、本 発明を完成するに至った。本発明は、導電性基体と感光 層との間に下引き層を設けた電子写真感光体において、 該下引き層が、電子輸送性有機顔料、ポリビニルアセタ ール樹脂及びフェノール樹脂とを含有することを特徴と する。本発明において、上記ポリビニルアセタール樹脂 としては、ポリビニルブチラール樹脂であることが好ま しては、ポリビニルブチラール樹脂であることが好ま しい。

【0011】本発明の画像形成装置は、上記した電子写真感光体及び帯電器を有することを特徴とするものであり、また、それを用いる画像形成方法としては、上記した電子写真感光体を帯電し、像露光し、現像し、転写定着する工程を有し、帯電器をその電子写真感光体の表面に接触させ、外部より電荷を供給して帯電させる方式に適応しうるものである。

[0012]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の電子写真感光体は、導電性 基体の上に下引き層が形成され、さらにその上に感光層 が形成された構成を有する。この感光層は、どのような 層構成を有するものであってもよいが、電荷発生層およ び電荷輸送層の順に形成された積層型感光体が、繰り返 し安定性や環境変動等の性能に優れているので好まし い。以下、主として上記積層型感光体について説明する。

【0013】導電性基体としては、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄等の金属の他に、表面に金属を蒸着するか 導電性粉を分散した強膜を形成するなどにより導電化処理されたプラスチック或いは紙等の筒状、ベルト状或いはシート状の基体を用いることができる。干渉縞防止のために、導電性基体表面は、エッチング、陽極酸化、ウエットブラスティング法、サンドブラスティング法、粗切削、センタレス切削等の方法を用いて粗面化処理を行うことができる。

【0014】本発明においては、上記の導電性基体の上に、下引き層が設けられる。本発明の下引き層には、少なくとも電子輸送性有機顔料、ポリビニルアセタール樹脂及びフェノール樹脂との混合物からなる樹脂は、反応して硬化するものであるから、その成膜後は、電荷発生層および電荷輸送層を形成するための塗布液を塗布する際にも溶出することがない。また、この樹脂は、構成成分としてポリビニルアセタール樹脂を含有しているために顔料の分散性に優れている。さらに、樹脂中に電子輸送性有機顔料が添加されていることから、電荷発生層で形成された電子を速やかに基体側に移動させ、下引き層中に電子が蓄積して残留電位の上昇を防止することができ、安定した電気特性を有するものが得られるという利点がある。

【0015】従来、下引き層に酸化錫や酸化アンチモン 或いはそれらの混合物等の低抵抗微粒子を添加すること により電気特性の安定化を計ることが行われているが、 この場合には、導電性基体側からのホールの注入に対す る抵抗性がないため、白抜け、かぶり等の画質欠陥を生 じるという問題があったが、電荷輸送性有機顔料の場合 には、導電性基体からのホールの注入に対しては十分な 抵抗層として働くために、ホールの注入に起因する画質 欠陥を防止することができる。

【0016】また、従来より硬化性樹脂として提案されている、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂を単独で用いる場合には、ブチラール樹脂と比較して十分な分散性が得られない。また、ブチラール樹脂 ピイソシアネートを混合して形成された硬化膜は、特開 昭62-276563号公報や特開昭62-276563号公報等に開示されているが、一般にイソシアネートを用いた場合には、繰り返しの使用や環境の変化により 感光体の残留電位の上昇を招く場合が多い。また、特開 昭61-240247号公報には、フェノール樹脂とアセタール変性ポリビニルアルコールの混合物を用いた下引き層が開示されているが、十分な安定した電気特性を 有するものは得られていない。これに対して、本発明では、電子輸送性類料を用いた下引き層に、ポリビニルアセタール樹脂及びフェノール樹脂との混合樹脂の硬化膜

Parish

を用いることにより、分散性および電気特性の両立に有効である。

【0017】本発明に使用されるポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂にブチルアルデヒドを反応させることにより得られ、また、ポリビニルホルマール樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂にホルムアルデヒドを反応させることにより得られる。これらのポリビニルアセタール樹脂において、その構造中に、ビニルアセタール50~75モル%、ポリビニルアルコール10~50モル%およびポリ酢酸ビニル0~15モル%を含有するものが好ましい。ポリビニルアセタール樹脂の中では、分散性や電気特性等の点で、ポリビニルブチラール樹脂がより好ましい。

【0018】本発明に使用されるフェノール樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、pーアルキルフェノール、pーフェニルフェノール、クロルフェノール、ビスフェノールA、フェノールスルホン酸、レゾルシン等のフェノール性水酸基を有するものに、ホルマリン、フルフラール等のアルデヒド類または加熱するとホルマリンを発生するヘキサメチレンテトラミン、酸性で開環してアルデヒド基を有するアセタール類を付加重合したもの及びそれらの変性樹脂等が挙げられる。

【0019】本発明の下引き層には、電子輸送性有機顔料が使用されるが、その有機顔料が正孔輸送性のものであるか、或いは電子輸送性のものであるかは、正孔の輸送性が高いか、または電子の輸送性が高いかによって判別される。より具体的な判別法としては、例えば、判別すべき有機顔料を結着樹脂に分散した数 μ m \sim 10 μ m 程度の塗膜について、正帯電および負帯電の両者を用いて帯電を行い、いずれの帯電電極の方がより高い感度を示すかにより判別するものであって、負帯電の方が高い感度を示せば電子輸送性有機顔料と判別する方法である。

【0020】また、顔料の種類によっては、単一の顔料ではキャリアを生成できないものがある。この場合の判別方法は、判別したい有機顔料を分散した数 μ m~10 μ mの途膜上に、異なる材料からなるサブミクロンオーダーの電荷発生層を成膜し、電荷発生層が感度を有する波長の光照射を行ってキャリアを形成することにより、下層の輸送極性を求めたい有機顔料にキャリアを注入させ、その際いずれの帯電極性でより大きな電位減衰を生じるかによって判別する方法である。また、この他に、すがミクロン~1 μ m程度の薄い電荷輸送層を成膜し、判別したい有機顔料が感度を有する光を照射することにより、顔料/薄層電荷輸送層界面でキャリアを形成し、有機顔料層にキャリアを注入させ、いずれの帯電極性でより大きな電位減衰を生じるかによって判別する方法が

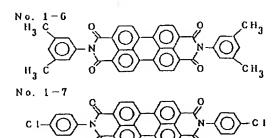
ある。

【0021】このようにして判別される電子輸送性有機 顔料の化合物例としては、ペリレンテトラカルボン酸ジ イミド顔料、ペリレンテトラカルボン酸ジイミダゾール 顔料、多環キノン顔料、アントラキノンアクリドン顔 料、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミダゾール顔料等 があげられる。さらに具体的には、ペリレンテトラカル ボン酸ジイミド顔料としては、下記の例示化合物No. 1-1~No. 1-10があげられ、ペリレンテトラカ ルボン酸ジイミダゾール顔料としては、下記の例示化合 物No. 2-1~No. 2-7があげられ、アントラキ ノンアクリドン顔料としては、下記の例示化合物No. 3-1~No. 3-40があげられ、多環キノン顔料と しては、下記の例示化合物 No. 4-1~No. 4-4 1があげられ、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミダゾ ール顔料としては、下記の例示化合物No. 5-1~N 0.5-6 があげられる。

【0022】 (ペリレンテトラカルボン酸ジイミド顔料の具体例)

化11

【0023】 【化2】



No. 1-8

O-H₂ C-N

N-CH₂

No. 1-10

-H₄ C₂ -N

-N-C₂ H₄-O

【0024】 (ベリレンテトラカルボン酸ジイミダゾール顔料の具体例)

【化3】

Robert 1

No. 2-1

No. 2-2 P-ON OO

No. 2-3

No. 2-4

No. 2-5

No. 2-6

No. 2-7

【0025】 (アントラキノンアクリドン顔料の具体 ^{**} 例)

【化4】

de la la

[0026]

No. 3-10

No. 3-11

No. 3-12

Na. 3-13

No. 3-15

[0027]

6.064

【化6】

distribution.

[0028]

PERMIT

[0029]

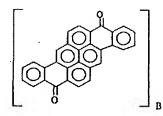
[0030]

$$N\,\sigma,\ 3-3\,8$$

Hilligh

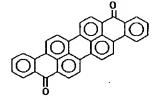
(Simily

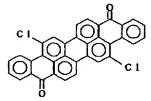
14 6 6



No. 4-27

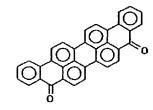
No. 4-28

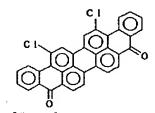




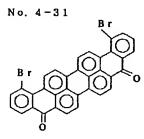
No. 4-29

No. 4-30

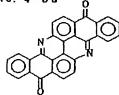


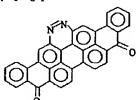


[0035]

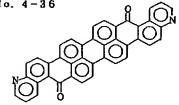


No. 4-33





No. 4-35



[0036]

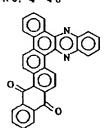
No. 4-37

【化15】

No. 4-38

No. 4-39

No. 4-40



No. 4-41

【0037】(ナフタレンテトラカルボン酸ジイミダゾ

【化16】

ール顔料の具体例)

 $F^{a_1} \mathcal{F}^{b_1}$

No. 5-2

No. 5-3

No. 5-1

No. 5-4

No. 5-5

No. 5-6

【0038】本発明の下引き層において、電子輸送性有

楼顔科は、全重量中5~90重量%の割合で含有され、

通常、0.001~0.5μmの粒径のものが使用され る。また、ポリビニルアセタール樹脂とフェノール樹脂 の全樹脂成分中、フェノール樹脂は3~50重量%の範 囲で含有される。下引き層中には、光散乱を生じさせて 干渉縞の発生を防止する目的、分散性向上等の目的によ り、電子輸送性顔料とは異なる各種の有機微粉末または 無機微粉末を添加することができる。特に、酸化チタ ン、酸化亜鉛、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、リトポン等の 白色顔料や、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム 等の体質顔料としての無機顔料やテフロン樹脂粒子、ベ ンゾグアナミン樹脂粒子、スチレン樹脂粒子等が有効で ある。使用する添加微粉末の粒径としては、0.01~ 3μmのものが用いられる。粒径が大きすぎると下引き 層の凹凸が激しくなるためと電気的に部分的な不均一性 が大きくなり、画質欠陥を生じ易くなる。また、小粒径 すぎると、十分な光散乱効果が得られない。これらの微 粉末は、必要に応じて添加されるものであり、添加する 場合には、下引き層の固形分に対して重量比で1~70 重量%、より好ましくは5~60重量%の範囲で添加さ れる。

【0039】下引き層は膜厚を厚くすることによって、基材の凹凸の隠蔽性が高まるため、一般に膜厚を厚くするとスポット状の画質欠陥は低減する方向にあるが、それと同時に残留電位の上昇等の電気的特性も悪くなるため、膜厚としては $0.1\sim3\mu$ mの範囲に制限されていた。しかしながら、本発明における下引き層は、厚膜化を行っても電気特性上の劣化が少ないので、 10μ mの範囲まで設定することが可能である。さらに、膜厚の厚い方が、接触帯電方式のような電流リークを生じやすい帯電方式においても、リーク欠陥が生じにくくなる。したがって、本発明においては、下引き層の膜厚を $2\sim10\mu$ mの範囲に設定することが可能である。

【0040】下引き層形成用の塗布液を形成するには、 樹脂成分を溶解した溶液中に電子輸送性有機顔料等を添 加して分散処理を行う。添加微粉末を樹脂中に分散させ る方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボール ミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイ ントシェーカー等の方法を用いることができる。

【0041】本発明において、上記下引き層の上に設ける電荷発生層は、電荷発生物質を真空蒸着により形成するか、有機溶剤および結着樹脂と共に分散し、逸布することにより形成される。電荷発生物質としては、非晶質セレン、結晶性セレン、セレンーテルル合金、セレンー砒素合金、その他のセレン化合物およびセレン合金、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機系光導電材料、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、銅フタロシアニン、ガリウムフタロシアニンがリウムフタロシアニン節料、スクエアリウム系、芳香族多質化合物系、アゾ系、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の各種有機顔料およ

び染料が用いられる。また、これらの有機顔料は、一般に数種の結晶型を有しており、特にフタロシアニン顔料では、 α 、 β 等を始めとして各種の結晶型が知られているが、目的に適合した感度が得られる顔料であれば、いずれの結晶型でも用いることができる。

【0042】電荷発生層に用いる結着樹脂としては、次のものを例示することができる。すなわち、ビスフェノールスタイプ、ビスフェノールZタイプまたはビスフェノールCタイプ等のポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンーブタジエン共重合体樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン中ではビニルー無水マレイン酸樹脂、ジリコーン樹脂、シリコーンボーンコアルキッド樹脂、スチレンーアルキッド樹脂、ポリーNービニルカルバゾール等があげられる。

【0043】これらの結着樹脂は、単独または2種以上混合して用いることが可能である。電荷発生材料と結着樹脂との配合比(重量比)は、 $10:1\sim1:10$ の範囲が好ましい。また、電荷発生層の膜厚は、一般には $0.01\sim5\,\mu$ m、好ましくは $0.05\sim2.0\,\mu$ mの範囲に設定される。電荷発生材料を樹脂中に分散させる方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、ダイノーミル、サンドミル、コロイドミル等の方法を用いることができる。

【0044】また、上記電荷発生層上に形成される電荷 輸送層に用いる電荷輸送物質としては、下記のものが例 示できる。 2 , 5 ービス (p ージエチルアミノフェニ ル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾ ール誘導体、1、3、5-トリフェニルーピラゾリン、 1-[ピリジルー(2)]-3-(p-ジエチルアミノ スチリル) -5- (p-ジエチルアミノスチリル) ピラ ゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、ト り (pーメチル) フェニルアミン、N, Nービス (3. 4-ジメチルフェニル) ビフェニルー4-アミン、ジベ ンジルアニリン等の芳香族第3級アミノ化合物、N, ル) - [1, 1-ビフェニル] -4, 4' -ジアミン等 の芳香族第3級ジアミノ化合物、3-(4'-ジメチル アミノフェニル)-5,6-ジー(4′-メトキシフェ ニル) -1, 2, 4-トリアジン等の1, 2, 4-トリ アジン誘導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒドー 1,1-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、 2-フェニルー4-スチリルーキナゾリン等のキナゾリ ン誘導体、6-ヒドロキシ-2, 3-ジ (p-メトキシ フェニル) -ベンゾフラン等のベンソフラン誘導体、p - (2, 2 - ジフェニルビニル) - N, N - ジフェニル アニリン等のαースチルベン誘導体、エナミン誘導体、 N-エチルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、ポリ

1. 4. 1. 1. 1. 1.

-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体等の正孔輸送物質:クロラニル、プロモアニル、アントラキノン等のキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2,4,7ートリニトロフルオレノン、2,4,5,7ーテトラニトロー9ーフルオレノン等のフルオレノン化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、ジフェノキノン化合物等の電子輸送物質;および上記した化合物からなる基を主鎖または側鎖に有する重合体等をあげることができる。これらの電荷輸送材料は、1種または2種以上を組み合わせて使用できる。

【0045】電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、具体的には、アクリル樹脂、ポリアリレート、ポリエステル樹脂、ビスフェノールへタイプ、ビスフェノール2タイプまたはビスフェノールCタイプ等のポリカーボネート樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリスルホン、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴム等の絶縁性樹脂或いはポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマー等およびこれらの共重合体樹脂があげられる。

【0046】電荷輸送層は、上記した電荷輸送物質および結着樹脂を、適当な溶媒に溶解させた溶液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。電荷輸送層の形成に使用される溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素、アセトン、2ーブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロコホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、ジエチルエーテル等の環状或いは直鎖状エーテル、或いはこれらの混合溶剤等が挙げられる。電荷輸送材料と上記結着樹脂との配合比は10:1~1:5の範囲が好ましい。また、電荷輸送層の膜厚は、一般に5~50μm、好ましくは10~40μmの範囲に設定する

【0047】電子写真装置中で発生するオゾンや酸化性ガス、或いは光、熱による感光体の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。例えば、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機磷化合物等が用いられる。また、光安定剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペリジン等の誘導体があげられる。

【0048】本発明の電子写真感光体には、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的として、少なくとも1種の電子受容性物質を含有させることができる。本発明において使用可能な電子受容性

物質としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン 酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブ ロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシア ノキノジメタン、oージニトロベンゼン、mージニトロ ベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリ ニトロフルオレノン、ピクリン酸、oーニトロ安息香 酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等をあげることがで きる。これらの中で、フルオレノン系、キノン系やC 1、CN、NO2 等の電子吸引性置換基を有するベンゼ ン誘導体が特に好ましい。感光層を形成するための塗工 は、浸渍途布法、スプレー塗布法、ビード塗布法、ブレ ード途布法、ローラー途布法等の途布法を用いて行うこ とができる。乾燥は、加湿処理方法を用いない場合に は、室温での指触乾燥の後に加熱乾燥するのが好まし い。加熱乾燥は、30~200℃の温度で5分~2時間 の範囲で行うことが望ましい。

【0049】感光層の上には、必要に応じて表面保護層 を形成することができる。表面保護層としては、絶縁性 樹脂保護層或いは絶縁性樹脂中に抵抗調整剤を添加した 低抵抗保護層がある。低抵抗保護層としては、例えば、 絶縁性樹脂中に導電性微粒子を分散させた層があげられ る。この導電性微粒子としては、電気抵抗が10°Ω・ c m以下であって、白色、灰色もしくは青白色を呈する 平均粒径0. 3μm以下、好ましくは0. 1μm以下の 微粒子が適当であり、例えば、酸化モリブデン、酸化タ ングステン、酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン、酸 化インジウム、酸化錫とアンチモン或いは酸化アンチモ ンとの固溶体または混合物、或いは単一粒子中にこれら の金属酸化物を混合したもの、或いは被覆したものがあ げられる。中でも、酸化錫、酸化錫とアンチモン或いは 酸化アンチモンとの固溶体は、電気抵抗を適切に調整す ることが可能であり、かつ保護層を実質的に透明にする ことが可能であるので好ましい(特開昭57-3084 7号公報、特開昭57-128344号公報参照)。絶 縁性樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエ ステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート 等の縮合系樹脂、およびポリビニルケトン、ポリスチレ ン、ポリアクリルアミド等のビニル重合体等があげられ

【0050】本発明の電子写真感光体は、ライトレンズ系複写機、近赤外光または可視光に発光するレーザービームプリンター、デジタル複写機、LEDプリンター、レーザーファクシミリ等の電子写真装置に用いることができる。また、本発明の電子写真感光体には、一成分系、二成分系の正規現像剤或いは反転現像剤とも合わせて用いることができる。

【0051】本発明により得られた電子写真感光体は、 導電性基体の欠陥の隠蔽性に優れ、アルミニウム基体が 有している晶出物やピックアップ等の欠陥及び干渉縞防 止処理時のブラスティング処理等に発生する異状突起に 起因する電荷リークの発生が抑制され、コロトロン帯電のみならず帯電ローラーや帯電ブラシ、フィルム帯電等を用いた接触帯電方式においても、電流リークの発生が少ない良好な特性が得られる。例えば、導電性弾性ローラーを電子写真感光体の表面に接触させる方式では、感光体表面に数百ボルトから2Kボルト程度の直流電圧を外部より印加して帯電される。また、帯電の均一性を向上させるために、直流電圧に交流電圧を重畳して帯電用部材に印加してもよい。

【0052】次に、本発明の画像形成装置について説明する。図1は、本発明の電子写真感光体を用いる画像形成装置の一例を示すものであって、装置の外部に設けられた電源2から電圧が供給される帯電器3が、感光体ドラム1に表而に接触するように配設されている。感光体ドラム1の周囲には、画像人力装置4、現像器5、圧力転写器または静電転写器6、クリーナー装置9、除露光器10が設けられている。なお、7は用紙、8は定着装置である。本発明の画像形成装置において、帯電器としては、帯電ロールが図示されているが、帯電ブラシ、ブレード型のフィルム帯電器であってもよい。帯電器には装置の外部に設けられた電源2から直流電圧が印加されるが、帯電の均一性を向上させるために、直流電圧に交流電圧を重畳して印加してもよい。

【0053】本発明における画像形成方法は、例えば、 次のようにして実施される。すなわち、感光体ドラム1 の表面を、装置の外部に設けられた電源2から、一般に 50~2000 Vの範囲の直流電圧を印加した帯電器3 により帯電させる。例えば、導電性弾性ローラーを感光 体表而に接触させる方式の場合には、1~2KV程度の 直流電圧を印加させればよい。次いで原稿像を照射する 光学系や、レーザー、LED等の画像入力装置4からの 光により露光し、静電潜像を形成させる。形成された静 電潜像は、現像器5によってトナー可視化され、トナー 像に変換させる。この場合、現像は磁気ブラシ法を採用 することができる。トナー像は、その後、圧力転写器ま たは静電転写器6によって用紙7に転写され、定着装置 8によって定着される。一方、転写後の感光体ドラム1 表面に残留したトナーは、ブレードを用いたクリーナー 装置9により除去され、そして感光体ドラム1表面に僅 かに残った電荷は除露光器10により消去される。

[0054]

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 実施例1

ポリビニルブチラール樹脂(エスレックBM-S、積水化学社製) 16 重量部に<math>n-ブチルアルコール600 重量部を混合し攪拌した。 さらに、フェノール樹脂(SK <math>103、住友ジュレス社製) 8 重量部を加えて攪拌した。 さらにこの溶液に、電子輸送性質料として前記例示化合物No. <math>4-6を120 重量部加え、サンドミルを

用いて3時間分散処理を行い、下引き層形成用塗布液を 得た。この塗布液を、液体ホーニング処理によりRa= 0. 18μmに相面化された30mmφのED管アルミ ニウム基体の上にリング塗布装置を用いて塗布し、15 O℃で1時間硬化処理を行って、膜厚5μmの下引き層 を形成した。電荷発生材料として、塩化ガリウムフタロ シアニン3重量部、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹 脂(VMCH、日本ユニカー社製)2重量部、酢酸ブチ ル180重量部からなる混合液をサンドミルを用いて4 時間分散処理した。得られた分散液を上記下引き層の上 に浸漬塗布し、乾燥して、膜厚O. 2 μ mの電荷発生層 を形成した。次に、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス (3-メチルフェニル) - [1, 1' -ビフェニ ル] -4, 4′ -ジアミン4重量部とビスフェノールZ ポリカーボネート樹脂(分子量4万)6重量部とをクロ ルベンゼン80重量部に加えて溶解した。得られた溶液 を、上記電荷発生層の上に塗布し120℃で30分間乾 燥を行うことにより、膜厚20μmの電荷輸送層を形成 し、3層からなる電子写真感光体を作製した。得られた 電子写真感光体を、接触帯電方式を有するプリンター (PC-PR1000/4R、日本電気社製) に装着し て複写操作を行った。その際の電子写真感光体の残留電

【0055】 [電子輸送性の確認] 実施例1において、 導電性基体上に本発明における下引き層、電荷発生層を 成膜したドラムを用意した。このドラムをスコロトロンを用いて-200Vに帯電して780nmの光照射を行い、電荷発生層により光キャリアを励起させたところ、 10V·m² /m /0の光減衰特性が得られた。一方、この同じドラムを+200Vに帯電して同様の光照射を行っても全く光減衰は認められなかった。したがって、本発明における下引き層に用いている有機顔料(例示化合物 /No. /4-6)は電子輸送性有機顔料であることが確認された。

位および画質に関して得られた結果を表1に示す。

【0056】比較例1

ポリビニルブチラール樹脂(エスレックBM-S、積水化学社製)30重量部にn-ブチルアルコール600重量部を混合し攪拌した。この塗布液を、液体ホーニング処理によりRa=0.18μmに粗面化された30mm。のED管アルミニウム基体の上に、リング塗布装置を用いて塗布し、150℃で30分間の硬化処理を行って、膜厚4μmの下引き層を形成した。さらに、実施例1と同様の方法で電荷発生層および電荷輸送層を順次形成し、電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体を実施例1と同様の方法で評価を行い、表1に示す結果を得た。

【0057】比較例2

ポリビニルブチラール樹脂(エスレックBM-S、積水 化学社製)16重量部にn-ブチルアルコール500重 量部を混合し攪拌した。さらにフェノール樹脂(SK1 delin

03、住友ジュレス社製)8重量部を加え、攪拌して下引き周形成用塗布液を得た。この塗布液を、液体ホーニング処理によりRa=0.18μmに相面化された30mmoのED管アルミニウム基体の上に、リング塗布装置を用いて塗布し、150℃で1時間の硬化処理を行って、膜厚5μmの下引き層を形成した。さらに、実施例1と同様の方法で電荷発生層および電荷輸送層を順次形成し、電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体を実施例1と同様の方法で評価を行い、表1に示す結果を得た。

【0058】比較例3

【0059】比較例4

ポリビニルブチラール樹脂(エスレックBMーS、積水化学社製) 16 重量部にn ープチルアルコール6 0 0 重量部を混合し提拌した。得られた溶液に、イソシアネート化合物(GR4000K、関西ペイント社製)8 重量部を加え、撹拌した。さらにこの溶液に、電子輸送性顔料として例示化合物No. 4 -6 を 12 0 重量部加え、サンドミルを用いて 3 時間分散処理を行い、下引き層形成用塗布液を得た。この塗布液を、液体ホーニング処理によりRa=0. 18 μ mに相面化された 3 0 mm ϕ の E D管アルミニウム基体の上にリング塗布装置を用いて塗布し、15 0 \mathbb{C} で 1 時間の硬化処理を行って、膜厚 5 μ mの下引き層を形成した。

【0060】比較例5

ポリビニルブチラール樹脂(エスレックBMーS、積水化学社製)16重量部にn-ブチルアルコール600重量部を混合し提性した。実施例1におけるフェノール樹脂の代わりに、硬化剤としてアセチルアセトンジルコニウムブチレート(2C540、松本製薬社製)18重量部を加え、模性して溶解させた。さらにこの溶液に、電子輸送性有機顔料として例示化合物No.4-6を120電量部加え、サンドミルを用いて3時間分散処理を行い、下引き層形成用途布液を得た。この途布液を、液体ホーニング処理により $Ra=0.18\mu$ mに相面化された30mm ϕ のED管アルミニウム基体の上にリング塗布装置を用いて塗布し、150℃で1時間の硬化処理を行って、膜厚 5μ mの下引き層を形成した。この場合、下引き層には塗布時に多数の龟裂が発生した。

[0061]

【表1】

残留電位	带電電位	重實	
(V)	(V)		
-50	-650	異常なし	
-640	-650	画像得られず	
-600	-650	画像得られず	
-46	-430	黒点多い	
-95	-650	黒点ややあり	
-46	-650	龟裂発生	
	(V) -50 -640 -600 -46 -95	(V) (V) -50 -650 -640 -650 -600 -650 -46 -430 -95 -650	

【0062】実施例1で得られた下引き層を有する電子写真感光体は、接触帯電装置を有するプリンターによるプリントテストを行った場合に、リーク放電等に起因する画質異常は見られなかった。また、実施例1の電子写真感光体は、残留電位が低く、安定した電気特性が得られた。一方、比較例1および2の電子写真感光体は、低感度であり残留電位が高いため、画像が得られなかった。また、比較例3の電子写真感光体は、暗減衰が大きく十分に高い帯電電位は得られなかった。比較例4の電子写真感光体は、高い残留電位を有するものであり、さらに比較例5の電子写真感光体は、下引き層に亀裂が発生し、その影響が画質にも現れた。

【0063】実施例2

ポリビニルブチラール樹脂(エスレックBM-S、積水 化学社製) 16重量部にシクロヘキサノン550重量部 を混合し攪拌した。さらにフェノール樹脂(プライオー フェン」-325、大日本インキ化学社製)8重量部を 加えて攪拌した。さらにこの溶液に、電子輸送性有機顔 料として前記例示化合物No. 1-5を60重量部加 え、ボールミルを用いて20時間の分散処理を行い、下 引き層形成用塗布液を得た。この塗布液を、液体ホーニ ング処理によりRa=0.18 μ mに粗面化された30 mmoのED管アルミニウム基体の上にリング塗布装置 を用いて塗布し、170℃で1時間の硬化処理を行っ て、膜厚4μmの下引き層を形成した。電荷発生材料と して、ヒドロキシガリウムフタロシアニン15重量部、 ポリビニルブチラール樹脂(エスレックBM-S、積水 化学社製) 10重量部、n-ブチルアルコール300重 量部からなる混合液をサンドミルによって 4 時間分散処 理した。得られた分散液を上記下引き層の上に塗布し、 乾燥して、膜厚 0. 2 μmの電荷発生層を形成した。次 に、N, N-ビス (3, 4-ジメチルフェニル) ビフェ ニルー4ーアミン4重量部とビスフェノールZポリカー ボネート樹脂(分子量4万)6重量部とをクロルベンゼ ン80重量部に加えて溶解した。得られた溶液を、上記 電荷発生層の上に塗布し、乾燥することにより、膜厚2 0μmの電荷輸送層を形成し、3層からなる電子写真感 光体を作製した。得られた電子写真感光体を、接触帯電 方式を有するプリンター(PC-PR1000/4R、 日本電気社製) に装着して複写操作を行った。その際の

電子写真感光体の残留電位および画質に関して得られた 結果を表2に示す。

【0064】実施例3~9

電子輸送性有機顔料として、実施例2に用いた例示化合物No. 1-5の代わりに、それぞれ表2に示す有機顔料(前記例示化合物番号で示す。)を用いた以外は、実施例2と同様の方法で電子写真感光体を作製し、それらの評価を同様に行った。得られた結果を表2に示す。

比較例6~8

電子輸送性有機顔料として、実施例2に用いた例示化合物No.1-5の代わりに、表2に示す正孔輸送性有機 額料を用いた以外は、実施例2と同様の方法で電子写真 感光体を作製し、それらの評価を同様に行った。得られた結果を表2に示す。

[0065]

【表2】

	2 3 2 1 2 7 7 3		13(21	
	有機顔料	残留電位	残留電位の 環境変動	画質
	+	(V)	(V)	
実施例2	化合物No. 1-5	-39	4 8	異常なし
実施例3	化合物No. 1~6	-49	49	異常なし
実施例4	化合物No. 1-8	-55	51	異常なし
実施例5	化合物No. 2-1	-51	46	異常なし
実施例 6	化合物No. 3-21	-60	5 5	異常なし
実施例7	化合物No. 4-5	-47	49	異常なし
実施例8	化合物No. 4-28	-57	28	異常なし
実施例 9	化合物No. 5-1	-50	30	異常なし
比較例6	マグネシウム	-85	129	帯電ロールとの
	フタロシアニン			間に電流リークが
				あった。すじ状の
				画質欠陥が生じた。
比較例7	ヒドロキシスク	-58	98	帯電ロールとの
1	エアリウム			間に電流リークが
		1		あった。すじ状の
				画質欠陥が生じた。
比較例8	鉄フタロシア	-63	171	帯電ロールとの
	ニン			間に電流リークが
	ļ			あった。すじ状の
				画質欠陥が生じた。

【0066】実施例10

ポリビニルブチラール樹脂(エスレックBM-1、積水 化学社製) 16重量部にn-ブチルアルコール600重 量部を攪拌して混合した。さらにフェノール樹脂(プラ イオーフェン J - 325、大日本インキ化学社製)8重 量部を加えて攪拌した。さらにこの溶液に、電子輸送性 有機顔料として前記例示化合物No.4-6を120重 **量部加え、サンドミルを用いて3時間の分散処理を行** い、下引き層形成用塗布液を得た。得られた塗布液を、 液体ホーニング処理によりRa=0.18 μ mに粗面化 された30mmoのED管アルミニウム基体の上にリン グ塗布装置を用いて塗布し、150℃で1時間硬化処理 を行って、下引き層を形成した。この場合、下引き層の 膜厚をそれぞれ1~8 μ mの範囲で変化させた下引き層 を得た。電荷発生材料として、ヒドロキシガリウムフタ ロシアニン15重量部、ポリビニルブチラール樹脂(エ スレックBM-S、積水化学社製) 10重量部、n-ブ チルアルコール300重量部からなる混合液をサンドミ ルによって4時間分散処理した。得られた分散液を上記 下引き層の上に塗布し、乾燥して、膜厚0.2 mの電 荷発生層を形成した。次に、N, Nービス(3, 4ージメチルフェニル)ビフェニルー4ーアミン4重量部とビスフェノールスポリカーボネート樹脂(分子量4万)6 重量部とをクロルベンゼン80重量部に加えて溶解した。得られた溶液を、上記電荷発生層の上に塗布し、乾燥することにより、膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、3層からなる電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体を、接触帯電方式を有するプリンター(PCーPR1000/4R、日本電気社製)に装着して複写操作を行った。その際の電子写真感光体の残留電位および画質に関して得られた結果を表3に示す。

【0067】比較例9

ポリビニルブチラール樹脂(エスレック BM-1、積水化学社製)16 重量部にn-ブチルアルコール600 重量部を混合し攪拌した。さらにエポキシ樹脂(エピクロン P439、大日本インキ化学社製)8 重量部を加えて攪拌した。この溶液には、電子輸送性顔料を加えることなく、下引き層形成用塗布液とした。この塗布液を、液体ホーニング処理によりRa=0. 18μ mに相面化された30 mm ϕ o E D 管アルミニウム基体の上にリング

14 14



塗布装置を用いて塗布し、150℃で1時間硬化処理を行って、下引き層を形成した。この場合、下引き層の膜厚を膜厚を1~5μmの範囲で変化させた下引き層を得た。さらに、実施例10と同様の方法で、電荷発生層および電荷輸送層を順次形成し、3層からなる電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体を実施例10と同様の方法で評価した。得られた結果を表3に示す。

[0068]

【表3】

1-1

	下引き層膜厚	残留電位	画質	
	(µm)	(V)		
	1	-54	一部帯電ロール	
	i L		によるリークあり	
実施例10	3	-60	良好	
	5	-62	良好	
	8	-67	良好	
	1	-114	帯電ロールによる	
比較例9		· ·	電荷リークあり	
	3	-445	画像得られず	
	5	-600	画像得られず	

【0069】上記表3に見られるように、下引き層に電子輸送性有機飼料を用いた実施例10の電子写真感光体

は、下引き層の膜厚を厚く変化させても、電気特性はいずれも良好な特性を示した。一方、下引き層に電子輸送性有機顔料を用いない比較例9の電子写真感光体では、下引き層の膜厚の増加とともに、感度の低減および残留電位の大幅な上昇があり、画像を得ることができなくなった。

[0070]

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、上記のとおり、電子輸送性有機顔料、ポリビニルアセタール樹脂およびフェノール樹脂を下引き層の形成に用いることにより、安定した低い残留電位が得られ、接触帯電方式を用いても電流リークがなく、かつ優れた画質の複写画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電子写真感光体を用いる画像形成装置の概略の構成図である。

【符号の説明】

1…感光体ドラム、2…電源、3…帯電器、4…画像入力装置、5…現像器、6…圧力転写器または静電転写器、7…用紙、8…定着装置、9…クリーナー装置、10…除露光器。

【図1】

